

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° d publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 679 929

②1 N° d'enregistrement national :

91 09812

⑤1 Int Cl⁵ : C 30 B 23/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.08.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 05.02.93 Bulletin 93/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ALCATEL ALSTHOM COMPAGNIE
GÉNÉRALE D'ELECTRICITE Société Anonyme —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Goldstein Léon, Vergnaud René et
Chardon Jean-Pierre.

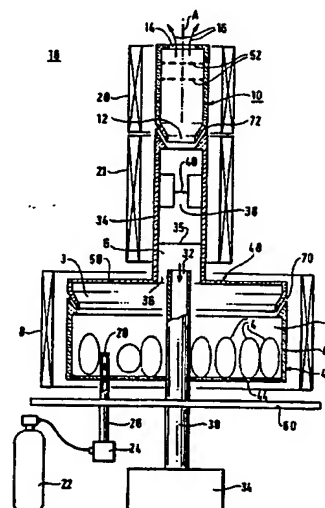
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : SOSPI Bourelly Paul.

⑤4 Procédé et cellule d'effusion pour la formation de jets moléculaires.

⑤7 Des molécules primaires sont formées par sublimation dans une chambre de sublimation (2) puis transférées avec un débit de transfert dans une tête de craquage (10) à température supérieure pour y être transformées en molécules secondaires plus légères et former des jets moléculaires (16). Le débit de transfert est réglé par réglage d'un débit vecteur global qui est celui d'un gaz vecteur introduit dans la chambre de sublimation par un tube d'amenée (26) et aspiré par un tube d'aspiration (30).

L'invention s'applique notamment à la réalisation de composants semiconducteurs du type III-V par épitaxie par jets moléculaires.



FR 2 679 929 - A1



Procédé et cellule d'effusion pour la formation de jets moléculaires

La présente invention concerne la formation de jets moléculaires notamment celle de jets moléculaires de phosphore et d'arsenic pour la croissance épitaxiale de composants semiconducteurs tels que des
5 lasers.

Le développement important de l'épitaxie par jets moléculaires des composés III- V a conduit à la mise au point de nouvelles cellules d'effusion pour l'arsenic et le phosphore. Ces cellules permettent l'obtention de flux d'arsenic et de phosphore nécessaires à la
10 croissance épitaxiale de matériaux tels que GaAs, GaAlAs, InP, GaP, GaInP...

Au cours de ces dernières années, les améliorations étudiées par les constructeurs RIBER, VG, INTEVAC (ex VARIAN) visaient deux objectifs :

15 a) Réalisation de cellules de grande capacité permettant d'utiliser des charges d'arsenic et de phosphore de 300 g environ. Cette amélioration permet d'augmenter considérablement le temps d'utilisation d'une enceinte de croissance épitaxiale entre deux
20 ouvertures de celle-ci.

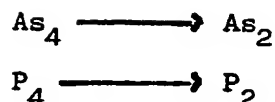
b) Mise au point de cellules d'effusion comportant une tête de craquage à haute température (900°C) pour le craquage des espèces moléculaires As_4 , P_4 , en As_2 , P_2 .

25 Des cellules connues comportent typiquement deux zones portées à des températures différentes :
- Une chambre de sublimation à basse température (environ 300°C) où l'arsenic ou le phosphore solide est sublimé en formant des tetramères
30 suivant la réaction :



35 - une tête de craquage où on réalise l'opération d craquage à environ 900°C.

-2-



5 L'utilisation des molécules dimères, P_2 en particulier, permet d'améliorer considérablement les conditions de croissance des matériaux à base de phosphore en augmentant le coefficient de collage du phosphore. Ceci se traduit par une réduction très significative de la consommation de phosphore (facteur 10).

10 Les cellules actuellement mises au point par les constructeurs intègrent ces deux améliorations importantes. Mais il reste difficile de contrôler à 1 % près les débits d' As_2 et P_2 pour la croissance d'alliages de type GaInAsP, ou d'obtenir des variations rapides de deux débits distincts d' As_2 et P_2 alors que de telles variations sont
15 nécessaires pour la réalisation de certaines hétérostructures ou d'alliages à base de GaInAsP.

A l'heure actuelle les techniques dites "EJMSG" ou "MOMBE" qui utilisent les hydrures gazeux arsine et phosphine permettent de
20 pallier les inconvénients décrits précédemment. Mais il est nécessaire d'utiliser pour cela les produits hautement toxiques que sont ces hydrures et de prendre alors des précautions coûteuses.

La présente invention a notamment pour but de réaliser de manière simple une cellule permettant de commander avec précision et
25 rapidité le débit de jets moléculaires et ceci sans utilisation de produits dangereux.

Dans ce but elle a notamment pour objet un procédé d'effusion pour la formation de jets moléculaires, procédé selon lequel des molécules primaires sont formées par sublimation dans une chambre de
30 sublimation puis transférées avec un débit de transfert dans une tête de craquage à température supérieure pour y être transformée en molécules secondaires plus légères et former des jets moléculaires, ce procédé étant caractérisé par le fait que le débit de transfert est commandé par réglage d'un débit vecteur global qui est celui d'un gaz vecteur introduit dans la chambre de sublimation.
35

A l'aide de la figure schématique ci-jointe, on va décrire plus particulièrement ci-après, à titre d'exemple non limitatif, comment la présente invention peut être mise en oeuvre. Il doit être compris que les éléments mentionnés peuvent être remplacés par d'autres éléments
5 assurant les mêmes fonctions techniques.

La figure représente une vue en coupe d'une cellule selon cette invention.

Cette cellule présente une forme générale de révolution autour d'un axe A. Elle est portée par une bride 60 apte à être insérée de
10 manière étanche dans la paroi d'une enceinte de croissance épitaxiale 18 qui est évacuée et maintenue sous vide.

Certains des éléments essentiels de cette cellule sont connus quant à leurs fonctions et à leurs particularités indiquées ci-après :

- une chambre de sublimation 2 présentant un espace interne 3 pour
15 contenir une charge 4 à l'état solide d'un corps chimique pouvant constituer deux espèces moléculaires gazeuses constituées l'une de molécules primaires, l'autre de molécules secondaires qui sont plus légères que ces molécules primaires et qui doivent former un jet moléculaire présentant un débit massique souhaité, cette chambre
20 présentant une sortie 6 pour permettre à des molécules gazeuses de ce corps de sortir de cette chambre,
- un moyen de chauffage de sublimation 8 fournissant une puissance thermique de sublimation pour porter cette chambre à une température de sublimation provoquant la sublimation dudit corps chimique sous la
25 forme desdites molécules primaires avec un débit massique au moins égal en moyenne audit débit massique souhaité, de manière que ces molécules primaires sortent de cette chambre avec un débit massique réglable constituant un débit de transfert,
- une tête de craquage creuse 10 présentant une entrée 12 pour
30 recevoir lesdites molécules primaires sortant de la chambre de sublimation 2, et une sortie 14 pour permettre à des molécules gazeuses de sortir de cette tête, vers l'enceinte 18,
- et un moyen de chauffage de craquage 20 pour porter cette tête de craquage 10 à une température de craquage qui est supérieure à ladite
35 température de sublimation et qui est choisie pour former dans cette

-4-

tête lesdites molécules secondaires à partir desdites molécules primaires, de manière que ces molécules secondaires sortent de cette chambre en formant ledit jet moléculaire 16 avec un débit massique sensiblement égal audit débit de transfert.

- 5 Ledit corps chimique est typiquement le phosphore ou l'arsenic, lesdites molécules primaires et secondaires étant des tétramères et des dimères respectivement, lesdites températures de sublimation et de craquage étant respectivement voisines de 300°C et de 900°C.

Conformément à la présente invention cette cellule comporte en
10 outre :

- une source de gaz vecteur 22 pour fournir un gaz vecteur propre à entraîner lesdites molécules primaires sans réagir avec ledit corps chimique,
- un moyen de réglage de débit 24 alimenté par cette source pour
15 transmettre un débit réglable de ce gaz vecteur, ce débit constituant un débit vecteur d'entrée,
- un conduit d'amenée de gaz vecteur 26 présentant une sortie 28 dans ladite chambre de sublimation pour y introduire ce débit vecteur d'entrée,
- 20 - et un passage de transfert étroit 38 entre cette chambre de sublimation 2 et ladite tête de craquage 10 pour maintenir une pression gazeuse plus élevée dans cette chambre que dans cette tête. Ce passage est traversé par le gaz vecteur avec un débit vecteur global constitué à partir du débit vecteur d'entrée. Selon l'invention
25 un réglage de ce débit vecteur global assure un réglage du débit de transfert et, plus particulièrement, une variation rapide et connue de ce débit vecteur global entraîne une variation rapide et connue de ce débit de transfert.

De préférence cette cellule comporte en outre :

- 30 - un tube d'aspiration 30 présentant une entrée 32 dans la chambre de sublimation,
- et des moyens d'aspiration 34 pour aspirer, par l'intermédiaire de ce tub d'aspiration, un débit réglable des gaz présents dans cette chambre, ce débit constituant un débit d'aspiration. Le débit vecteur
35 global est alors sensiblement égal à la différence entre le débit

vecteur d'entrée et ce débit d'aspiration, et un réglage de ce débit d'aspiration contribue au réglage dudit débit de transfert. Plus spécifiquement un tel réglage permet d'obtenir des variations particulièrement rapides du débit de transfert, et notamment une annulation brusque de ce débit grâce à une aspiration rapide à grand débit. Une telle annulation rapide peut notamment être nécessaire à la réalisation d'une transition de composition abrupte dans un composant semiconducteur réalisé par croissance épitaxiale par jets moléculaires. Pour permettre de réaliser cette aspiration rapide, le tube d'aspiration présente une section de passage importante et les moyens d'aspiration comportent un volume mis préalablement sous vide pour recevoir les gaz aspirés. De plus l'entrée du tube d'aspiration est voisine du passage de transfert étroit de manière que l'effet de cette aspiration apparaisse d'abord à l'entrée de ce passage.

Plus précisément la sortie 6 de la chambre de sublimation 2 est munie d'un tube de transfert 34 présentant une section de passage 35 supérieure à quatre fois celle 40 dudit passage de transfert étroit 38. Ce tube a une entrée 36 ouverte sur l'espace interne 3 de cette chambre, et une sortie constituée par le passage de transfert étroit 38. L'entrée du tube d'aspiration 30 est située dans ce tube de transfert.

De préférence des dispositions sont prises pour que le gaz vecteur balaie l'espace interne 3 de la chambre 2 et y soit sensiblement saturé, au moins au voisinage de la sortie 6 de cette chambre, par lesdites molécules primaires, c'est-à-dire pour que ces molécules créent dans ce gaz une pression partielle sensiblement égale à leur pression de vapeur saturante en présence de ladite charge 4. Ces dispositions concernent d'une part le choix de la puissance thermique de sublimation, d'autre part les positions de la sortie 38 du conduit 26 d'amenée de gaz vecteur dans la chambre de sublimation 2 et de la sortie 6 de cette chambre.

De préférence la cellule comporte trois pièces raccordées entre elles en série de manière amovible, à savoir :

- une pièce de base 42 constituant au moins un fond 44 et une paroi latérale 46 de la chambre de sublimation,

- une pièce intermédiaire 48 constituant au moins partiellement un couvercle 50 de la chambre de sublimation et le tube de transfert 34, - et une pièce terminale 10 constituant au moins la tête de craquage. Ledit passage de transfert étroit est alors formé par l'une au moins des pièces intermédiaire 48 et terminale 10, à savoir, dans l'exemple décrit, par le tube de transfert qui fait partie de la pièce intermédiaire.

Les pièces de base 42 et intermédiaire 48 sont constituées de quartz. La pièce terminale 10 est constituée de nitrure de bore et présente des chicanes internes 52 pour thermaliser les molécules primaires et secondaires. Des rodages 70 et 72 de type classiques permettent le raccordement de ces pièces avec un degré d'étanchéité suffisant.

Plus particulièrement la chambre de sublimation 2 consiste en un réservoir cylindrique de quartz d'une capacité typique de 300 g d'As ou P. Deux transitions verre-métal sur les deux tubes 26 et 30 permettent la fixation de la cellule sur la bride ultravide 60. L'introduction du gaz vecteur peut être obtenue par un débitmètre massique avec une précision de 0.5 %.

La commande des moyens d'aspiration 34 permet, par l'intermédiaire du tube d'aspiration central 30, de régler la pression du mélange gazeux dans la chambre de sublimation avec une précision de l'ordre de 0.2 %. Les variations rapides de la pression dans la chambre 2 permettent de réaliser les transitions de compositions nécessaires pour les épitaxies.

Un four dit à basse température constitue le moyen de chauffage de sublimation 8. Il est fixé sur la bride ultravide 60.

Le tube de transfert 34 est fixé sur la pièce de base 42 par l'intermédiaire d'un rodage 70. L'ensemble étant situé dans l'enceinte sous ultravide 18, il n'est pas nécessaire d'obtenir une parfaite étanchéité à ce niveau. Ce tube est muni d'une partie de type capillaire qui constitue ledit passage de transfert étroit 38 et maintient une différence de pression importante entre la chambre de sublimation et la tête de craquage. De cette chambre à cette tête la pression passe typiquement de 1330 Pa à 1,33 ou $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa.

-7-

Le tube de transfert est porté à une température de l'ordre de 400°C à l'aide d'un four à deux zones 21 et 20 entourant ce tube et la tête de craquage 10. Ce four est fixé sur une bride ultravide "à demeure" non représentée .

5 La tête de craquage 10 est constitué d'un ensemble en nitrure de bore muni de chicanes 52. Elle est portée à 900°C de manière à assurer la conversion $As_4 \longrightarrow 2As_2$ ou $P_4 \longrightarrow 2P_2$.

La conception des chicanes doit permettre une bonne thermalisation du gaz et une faible perte de charge du mélange.

10 La présente invention permet d'obtenir les avantages suivants :

- le contrôle au 1 % des débits d' As_2 et P_2 ,
 - l'obtention de variations rapides de ces débits,
 - la suppression des gaz hydrures toxiques tels que l'arsine et la phosphine. Ce dernier avantage revêt une importance toute particulière
- 15 car les précautions de sécurité peuvent être considérablement allégées voire supprimées. Ceci permet aux utilisateurs d'effectuer des expériences similaires à celles nécessitant les gaz hydrures sur des sites où ces gaz sont proscrits. De même l'investissement en dispositifs de sécurité est allégé voire supprimé.

20 Par ailleurs la mise en oeuvre d'une telle cellule simplifie les installations puisqu'on supprime les modules de stockage et de régulation des hydrures.

25

30

35

Revendications

- 1) Procédé d'effusion pour la formation de jets moléculaires, procédé selon lequel des molécules primaires sont formées par sublimation dans une chambre de sublimation (2) puis transférées avec un débit de
- 5 transfert dans une tête de craquage (10) à température supérieure pour y être transformée en molécules secondaires plus légères et former des jets moléculaires (16), ce procédé étant caractérisé par le fait que le débit de transfert est réglé par réglage d'un débit vecteur global qui est celui d'un gaz vecteur introduit dans la chambre de
- 10 sublimation.
- 2) Cellule d'effusion pour la formation de jets moléculaires, cette cellule comportant :
- une chambre de sublimation (2) présentant un espace interne (3) pour contenir une charge (4) à l'état solide d'un corps chimique pouvant

15 constituer deux espèces moléculaires gazeuses constituées l'une de molécules primaires, l'autre de molécules secondaires qui sont plus légères que ces molécules primaires et qui doivent former un jet moléculaire présentant un débit massique souhaité, cette chambre présentant une sortie (6) pour permettre à des molécules gazeuses de

20 ce corps de sortir de cette chambre,

 - un moyen de chauffage de sublimation (8) fournissant une puissance thermique de sublimation pour porter cette chambre à une température de sublimation provoquant la sublimation dudit corps chimique sous la forme desdites molécules primaires avec un débit massique au moins

25 égal en moyenne audit débit massique souhaité, de manière que ces molécules primaires sortent de cette chambre avec un débit massique réglable constituant un débit de transfert,

 - une tête de craquage (10) creuse présentant une entrée (12) pour recevoir lesdites molécules primaires sortant de la chambre de

30 sublimation (2), et une sortie pour permettre à des molécules gazeuses de sortir de cette tête vers une enceinte sous vide (18),

 - et un moyen de chauffage de craquage (20) pour porter cette tête de craquage (10) à une température de craquage qui est supérieur à ladite température de sublimation t qui est choisi pour former dans

35 cette tête lesdites molécules secondaires à partir desdites molécules

primaires, de manière que ces molécules secondaires sortent de cette chambre en formant ledit jet moléculaire (16) avec un débit massique sensiblement égal audit débit de transfert,

- cette cellule étant caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre :
- une source de gaz vecteur (22) pour fournir un gaz vecteur propre à entraîner lesdites molécules primaires sans réagir avec ledit corps chimique,
- un conduit d'amenée de gaz vecteur (26) présentant une sortie (28) dans ladite chambre de sublimation (2) pour y introduire ce gaz avec un débit vecteur d'entrée,
- et un passage de transfert étroit (38) entre cette chambre de sublimation (2) et ladite tête de craquage (10) pour maintenir une pression gazeuse plus élevée dans cette chambre que dans cette tête,
- de manière qu'un débit vecteur global dudit gaz vecteur soit constitué à partir de ce débit vecteur d'entrée et traverse ce passage de transfert et qu'un réglage de ce débit vecteur global assure un réglage dudit débit de transfert.

- 3) Cellule selon la revendication 2 caractérisé par le fait qu'elle comporte en outre :
- un tube d'aspiration (30) présentant une entrée (32) dans la chambre de sublimation (2),
 - et des moyens d'aspiration (34) pour aspirer, par l'intermédiaire de ce tube d'aspiration, un débit réglable des gaz présents dans cette chambre.

- 4) Cellule selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ladite sortie (6) de la chambre de sublimation (2) est munie d'un tube de transfert (34) présentant une section de passage (35) supérieure à quatre fois celle (40) dudit passage de transfert étroit (38), une entrée (36) ouverte sur l'espace interne (3) de cette chambre, et une sortie formant ledit passage de transfert étroit (38), ladite entrée (32) du tube d'aspiration (30) étant située dans ce tube de transfert.

- 5) Cellule selon la revendication 2, caractérisé par le fait que d'une part la puissance thermique de sublimation est choisie, d'autre part la sortie (28) du conduit d'amenée de gaz vecteur (26) dans la chambre

-10-

de sublimation (2) et la sortie (6) de cette chambre sont disposées pour que le gaz vecteur balaie l'espace interne (3) de cette chambre et y soit sensiblement saturé, au moins au voisinage de la sortie (6) de cette chambre, par lesdites molécules primaires.

- 5 6) Cellule selon la revendication 4, caractérisée par le fait qu'elle comporte trois pièces raccordées entre elles en série de manière amovible, à savoir :

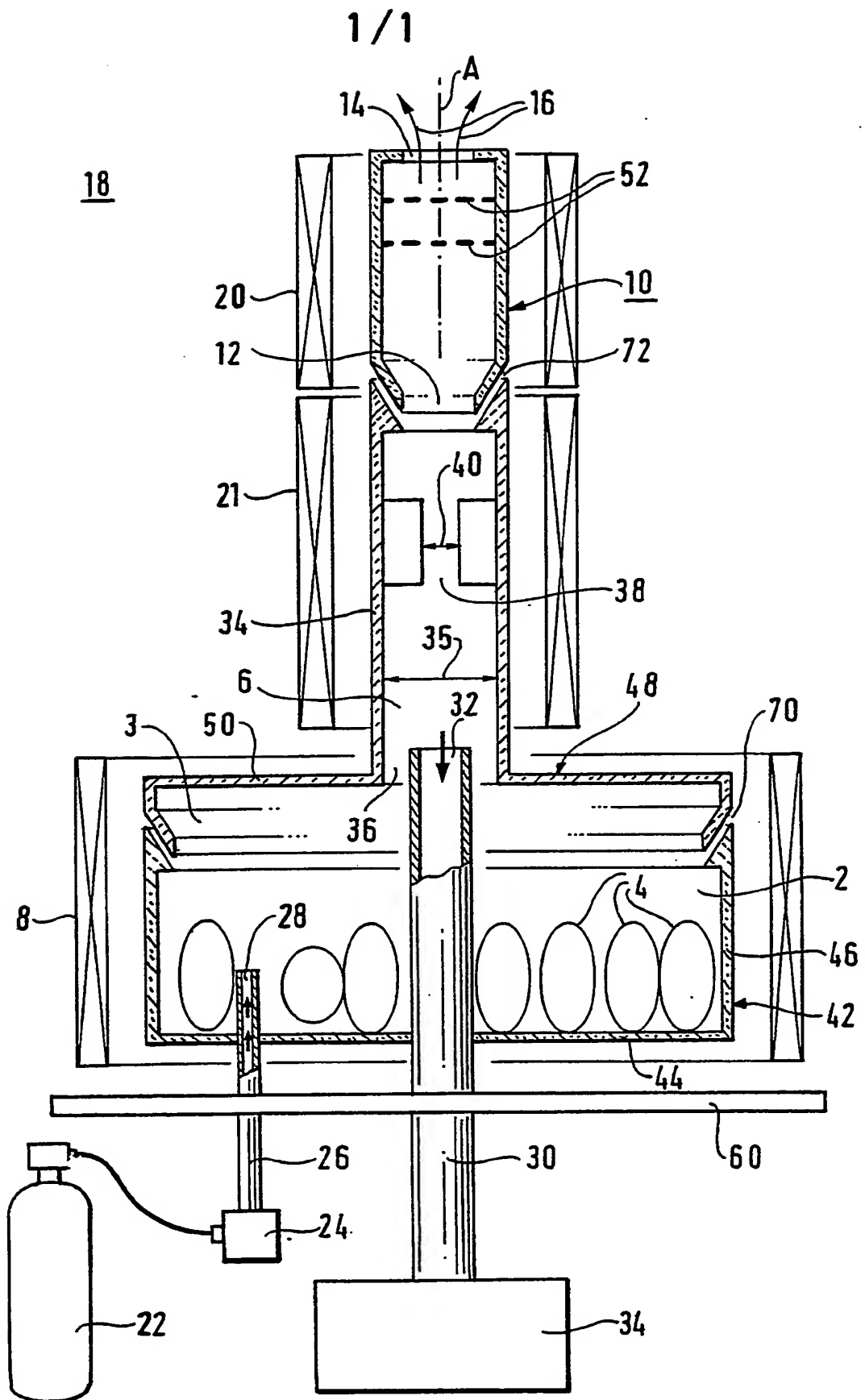
- une pièce de base (42) constituant au moins un fond (44) et une paroi latérale (46) de la chambre de sublimation (2),
- 10 - une pièce intermédiaire (48) constituant au moins partiellement un couvercle (50) de la chambre de sublimation et le tube de transfert (34),
- et une pièce terminale (10) constituant au moins la tête de craquage,
- 15 - ledit passage de transfert étroit (38) étant formé par l'une au moins des pièces intermédiaire (48) et terminale (10).

- 7) Cellule selon la revendication 6, dans laquelle lesdites pièces de base (42) et intermédiaire (48) sont constituées de quartz et la pièce terminale (10) est constituée de nitrure de bore et présente des
- 20 chicanes internes (52) pour thermaliser lesdites molécules primaires et secondaires.

- 8) Cellule selon la revendication 2, dans laquelle ledit corps chimique est le phosphore (P) ou l'arsenic (As), lesdites molécules primaires et secondaires étant des tétramères (P_4 , As_4) et des dimères
- 25 (P_2 , As_2) respectivement, ledit gaz vecteur étant de l'hydrogène (H_2), de l'argon (Ar) ou de l'azote (N_2), lesdites températures de sublimation et de craquage étant respectivement voisines de 300°C et de 900°C, ladite enceinte sous vide (18) étant une enceinte de croissance épitaxiale.

30

35



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9109812
FA 459775

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B. vol. 8, no. 2, Mars 1990, NEW YORK US pages 168 - 171; R.N.SACKS ET AL: 'evaluation of a new high capacity, all-tantalum molecular-beam-epitaxy arsenic cracker furnace' * page 169; figure 1 *	1
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B. vol. 6, no. 6, Novembre 1988, NEW YORK US pages 1667 - 1670; MATTORD ET AL: 'baffle - free refractory dimer arsenic source for molecular-beam epitaxy' * page 1667 - page 1668; figure 1 *	1, 2, 8
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B. vol. 3, no. 3, Mai 1985, NEW YORK US pages 823 - 829; D.HUET ET AL: 'molecular beam epitaxy of In _{0.53} Ga _{0.47} As and InP on InP by using cracker cells'	
A	US-A-5 034 604 (STREETMAN ET AL)	
A	FR-A-2 572 099 (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE)	
A	FR-A-2 598 721 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE)	
A	GB-A-2 080 271 (WESTERN ELECTRIC COMPANY)	
Date d'achèvement de la recherche 01 AVRIL 1992		Examinateur COOK S. D.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 GLE (P.413)